cap Djinet est également constitué par une labradorite. Mais tandis que l'éruption volcanique du cap Djinet est postérieur aux dépôts du Miocène inférieur, celle de Dellys doit être placée plus bas dans la série des étages géologiques, par suite de ses relations avec le terrain marno-gréseux de cette région qui est classé dans la série oligocène. Cette différence d'âge des deux massifs volcaniques permet de supposer, malgré leur proximité et leur analogie de composition minéralogique, l'indépendance absolue des dépôts zéolitiques qu'ils renferment.

Sur la purification et le poids atomique du cérium, par MM. A. Verneuil et Wyrouboff.

De tous les métaux qu'on est convenu d'appeler rares, le cérium est de beaucoup le mieux connu. Un nombre extrêmement considérable de travaux lui ont été consacrés et il semble, en les lisant, que le sujet soit à peu près épuisé. Pourtant, en reprenant un à un les faits qui paraissent les plus incontestables, on s'aperçoit bien vite qu'on se trouve dans un domaine d'incertitudes et de contradictions. On ne connaît que très approximativement le poids atomique du cérium; on est incertain sur sa valeur, on n'est même pas sûr de son identité. Est-il réellement un élément simple comme on était tenté de le croire jusqu'à ces derniers temps, ou bien ne constitue-t-il qu'un groupe comme l'ancien Didyme de Mosander, comme l'ancienne Erbine de Bahr et Bunsen? Cette dernière opinion a été soutenue tout récemment par M. Schutzenberger dans une série de mémoires (1). Il y aurait, suivant ce chimiste éminent, plusieurs éléments présentant tous les caractères chimiques et physiques du cérium et ayant des poids atomiques variant de 85 à 104 (pour ce bivalent). Si tel était le cas, toute la chimie du cérium, telle qu'on la faisait jusqu'ici, n'aurait plus de raison d'être, et tous les efforts devraient être dirigés vers la séparation des divers corps simples qu'il contient.

Nous détachons aujourd'hui d'un travail d'ensemble qui paraîtra prochainement ce qui a trait à cette question capitale de l'identité du cérium, pour démontrer que c'est là un corps vraiment défini, possédant toujours, quelle que soit son origine, même poids atomique, et ne pouvant être scindé en éléments plus simples par aucun procédé connu. Deux malentendus dominent toute la chimie du cérium; l'un a trait à la séparation des métaux voisins, l'autre à la détermination de son poids atomique. Ce sont ces deux malentendus qu'il nous a paru important d'écarter tout d'abord.

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. CXX, p. 663 et 962; t. CXXIV, p. 481.

Purification du Cérium. — Trois impuretés s'attachent au cérium avec une ténacité particulière. Ce sont, par ordre croissant de difficulté d'élimination : le fer, le didyme-lanthane-yttria et la thorine.

Fer. — On croit généralement qu'une précipitation par l'acide oxalique ou par l'oxalate d'ammoniaque suffit pour éliminer complètement le fer. Cela est tout à fait inexact. Deux ou même trois précipitations en liqueur chaude et acide suffisent à peine pour faire disparaître les dernières traces de fer. Sa présence, même en quantité minime, se manifeste par la couleur de l'oxyde céroso-cérique calciné, qui prend une teinte plus ou moins rosée, parfois même rouge.

Didyme et lanthane. — On admet actuellement sans conteste que le procédé de Debray qui consiste, comme on sait, dans la fusion deux fois répétée avec le nitre vers 320°, sépare intégralement le cérium des deux autres métaux de son groupe. Rien n'est cependant moins certain. Ce procédé, purement empirique d'ailleurs, paraît n'être basé que sur la décomposition de plus en plus difficile des nitrates des protoxydes du cérium, du didyme et du lanthane; en réalité, il est accompagné d'un phénomène infiniment plus complexe. Le nitrate céreux passe d'abord à l'état de nitrate cérique qui donne facilement un sel basique extrêmement stable, et ce nitrate se combine à une température plus élevée aux nitrates du didyme et du lanthane pour former un sel d'oxyde complexe sur lequel nous reviendrons plus tard. On peut suivre cette réaction en évaporant à sec et en chauffant à des températures croissantes la solution rouge qu'on obtient en dissolvant les oxydes calcinés dans l'acide nitrique. Vers 120°, lorsque tout l'acide nitrique est évaporé, le mélange a une couleur franchement jaune. Si, à ce moment, on le traite par l'eau, on obtient un corps insoluble jaune pâle constitué pour du cérium absolument pur à l'état de nitrate (Ce3O4)4 Az2O5 et une liqueur violette contenant du cérium à l'état de protoxyde, avec tout le lanthane et le didyme. En chauffant la masse davantage, elle dégage des vapeurs nitreuses et prend une couleur chamois qui s'accentue à mesure qu'on chauffe; reprise par l'eau, la masse donne une liqueur opalescente qui ne peut être filtrée. Ce changement de couleur et de propriétés tient à ce qu'il s'est formé un nouveau nitrate d'un oxyde tout autre que Ce³O⁴. En effet, en présence des oxydes à basicité plus énergique, l'oxyde céroso-cérique tend à former un oxyde Ce3O4 3 MO qui devient particulièrement stable aux températures élevées, lorsque M = Di ou La. Cet oxyde, que nous étudierons en détail dans une prochaine note, donne de très beaux sels qui ne ressemblent en aucune facon aux sels jaunes de l'oxyde Ce³O⁴. Il suit de là que le procédé de Debray va à l'encontre du but qu'il se propose; au lieu de séparer, il tend à combiner Ge³O⁴ avec DiO + LaO. Sans doute, en maintenant pendant longtemps la température vers 330°, on peut décomposer ce nitrate complexe, mais cette décomposition ne se fait qu'avec une extrême difficulté; c'est pour cela qu'on ne peut espérer arriver à une séparation plus ou moins totale qu'après une longue série de fusions. Il nous a paru infiniment plus rationnel d'arrêter la réaction au moment où l'oxyde Ce³ O⁴ ne peut se combiner aux oxydes DiO+LaO, car, à ce moment, le cérium doit être rigoureusement exempt non seulement des deux autres métaux, mais encore des métaux du groupe de l'yttria restant toujours attachés au didyme.

L'expérience confirme pleinement cette prévision et nous avons pu avoir, du jour au lendemain, plusieurs centaines de grammes de cérium parfaitement pur. Voici comment il faut procéder : on calcine légèrement les oxalates et on les traite par l'acide nitrique. Ici deux cas différents peuvent se présenter (1).

- a. Si le mélange contient plus de 5 o p. 100 de cérium, l'acide nitrique ne le dissout pas intégralement, même à l'aide de la chaleur. On pourrait croire que le résidu insoluble est constitué par de l'oxyde Ce³O⁴ pur; il n'en est rien. C'est une combinaison complexe de l'oxyde Ce³O⁴ avec DiO+LaO. Dans ce cas, il faut dissoudre les oxalates dans l'acide nitrique, ajouter un excès d'eau oxygénée et de l'ammoniaque, puis faire bouillir. Le précipité volumineux de peroxyde de cérium rouge brun et des peroxydes de didyme et de lanthane qui se forme ne tarde pas à dégager de l'oxygène, à devenir d'abord orangé, puis jaune. Arrivé à cet état, il constitue l'hydroxyde céroso-cérique Ce³O⁴ 3H²O, mélangé au protoxyde de didyme et de lanthane. Il n'y a plus qu'à laver le précipité, de façon à éliminer le nitrate d'ammoniaque qui gêne la réaction ultérieure, à le dissoudre dans l'acide nitrique à chaud et à continuer le traitement comme en b.
- b. Si les oxydes calcinés se dissolvent dans l'acide azotique, on évapore la solution jusqu'à consistance sirupeuse. Elle est de couleur rouge foncé et contient le cérium à l'état de sel de l'oxyde Ce³O⁴3CcO = Ce⁵O². A cette masse demi-fluide, on ajoute une solution à 5 p. 100 de nitrate d'ammoniaque (30 à 40 fois le poids des oxydes), et l'on fait bouillir. S'il ne se forme pas de précipité, c'est que la liqueur est trop acide; on ajoute alors goutte à goutte une solution étendue d'ammoniaque. Chaque goutte provoque la formation d'un précipité floconneux violet qui se redissout par l'agitation jusqu'au moment où il apparaît un précipité jaune pâle persistant. Ce précipité augmente par l'ébullition pendant quelques instants. Quand la liqueur surnageante n'a plus la moindre trace de couleur jaune, mais prend la couleur violette caractéristique des sels de didyme, la réac-

⁽¹⁾ Lorsque les oxydes renferment plus de 10 p. 100 de thorium, il est avantageux de se débarrasser de la plus grande partie de cette terre, à l'aide du carbonate d'ammoniaque, ainsi qu'il est indiqué plus loin.

tion est terminée. Le précipité se filtre et se lave avec une extrême facilité, et lorsque les eaux de lavage ne précipitent plus par l'oxalate d'ammoniaque, le précipité est rigoureusement exempt de lanthane, de didyme et des terres du groupe de l'yttria. Mais le cérium ainsi obtenu ne représente qu'une fraction, environ 75 p. 100 du cérium total contenu dans la solution. Il est facile d'en comprendre la raison. L'action du nitrate d'ammoniaque dissocie l'oxyde Ce³O⁴ 3CeO, oxyde dans lequel CeO est du reste partiellement remplacé par DiO et LaO; Ce³O⁴ se précipite à l'état de nitrate (Ce³O⁴)⁴Az²O⁵ et CeO reste dans la liqueur avec les autres terres à l'état de sel neutre.

Ge procédé, le seul qui permette d'avoir du premier coup un cérium comp'ètement exempt de lanthane et de didyme, peut même servir, comme nous le montrerons, à une séparation quantitative très suffisamment approchée. Ce cérium contient pourtant encore une impureté dont il n'est pas commode de le débarrasser. En même temps que lui se précipite, en effet, tout le thorium qui pouvait exister dans la liqueur.

Thorium. — Ce métal, à peine connu jusqu'à ces derniers temps et fort peu connu actuellement encore, accompagne le cérium dans la plupart de ses minerais, même dans la cérite. Tous les procédés en usage permettent bien d'avoir de la thorine pure, mais non du cérium exempt de thorine. Tel est le cas des deux meilleurs d'entre eux, l'hyposulfite de soude (chydenius) et l'oxydule de cuivre proposé par M. Lecoq de Boisbaudran. On sait que le premier ne précipite guère que 85 p. 100 de thorine, et des essais faits sur des mélanges synthétiques nous ont montré que le second n'en dépose que 35 p. 100 environ. Dans les deux cas, du reste, une notable quantité de cérium est entraînée, mais on arrive à le séparer en répétant deux ou trois fois l'opération. C'est pour ne s'être pas méfié de la présence du thorium et pour l'avoir accumulé dans telle ou telle fraction des cristallisations, qu'on a eu parfois des variations si étranges du poids atomique du cérium. La solution des sulfates mélangés de thorium et de cérium contenant un excès du second se comporte, lorsqu'on l'évapore à chaud, tout autrement qu'on ne serait tenté de le croire d'après les indications qu'on trouve dans les ouvrages classiques. C'est le cérium, de beaucoup le plus soluble pourtant, qui se dépose le premier; cela tient à ce qu'il se forme un sel double excessivement soluble, qui n'est plus que difficilement cristallisable et se déssèche à la température ordinaire à l'état de vernis transparent.

L'analyse de ce sel déshydraté conduit très approximativement à la formule 4 SO Ce, SO Th. A la température ordinaire, 100 parties d'eau dissolvant 66 parties du sel anhydre.

Le meilleur procédé pour se débarrasser du thorium, lorsqu'il existe en quantité un peu notable, est de traiter les oxalates, ou bien mieux encore

les nitrates, par du carbonate d'ammoniaque auquel on ajoute un peu d'ammoniaque. Le thorium s'y dissout avec une extrême facilité et, après deux ou trois épuisements, il ne reste plus avec le cérium qu'une quantité insignifiante (1 p. 100 environ) de thorine.

Pour en enlever les dernières traces, nous profitons de la propriété que nous venons de signaler, en faisant cristalliser le sulfate bien exempt d'acide sulfurique libre à 50 ou 60 degrés. La thorine reste dans les eaux mères et, après deux ou trois cristallisations, l'azoture de potassium, le plus sensible des réactifs connus jusqu'ici de la thorine, ne doit plus donner de précipité. Le cérium ainsi préparé peut être considéré comme pur, du moins dans la limite de nos connaissances actuelles, et, transformé en sulfate, servir à la détermination du poids atomique.

Poids atomique. — Mais ici se présentent des difficultés tout à fait inattendues. Le sulfate est jusqu'à présent le seul sel bien cristallisé, très stable, très facile à purifier, dont on puisse se servir; or rien n'est plus malaisé que de séparer l'acide sulfurique de l'oxyde céreux. La précipitation par l'oxalate d'ammoniaque (Wolf, Wing) est mauvaise, car l'oxalate de cérium n'est pas insoluble dans l'oxalate d'ammoniaque et, d'autre part, il entraîne de l'acide sulfurique.

La précipitation deux fois répétée par la soude à chaud (Schutzenberger) se heurte à deux écueils; si la soude n'est pas en très grand excès, elle n'arrive pas à décomposer complètement le sulfate basique qui se forme; en effet, en calcinant l'oxyde de cérium obtenu dans un courant d'hydrogène pur, on constate très nettement un dégagement plus ou moins considérable

d'hydrogène sulfuré.

Si la quantité de soude est suffisante pour opérer la décomposition, elle dissout de l'oxyde céreux dont on constate la présence en ajoutant un peu d'eau oxygénée; on peut, il est vrai, séparer d'une autre manière et intégralement le cérium de l'acide sulfurique. Il suffit pour cela d'ajouter à la solution un excès d'eau oxygénée pure et de la soude caustique jusqu'à réaction alcaline. On fait bouillir pour transformer le peroxyde rouge brun en hydroxyde céroso-cérique jaune. L'oxyde ainsi précipité calciné dans l'hydrogène se trouve être rigoureusement exempt de soufre. Mais cette séparation ne lève pas toutes les difficultés. Les recherches modernes (Ripper, Richards et Parker, etc.) ont démontré de la façon la plus précise que le dosage de l'acide sulfurique dans les sulfates en présence des chlorures ne pouvait se faire qu'avec une approximation très insuffisante pour une opération aussi délicate que la détermination du poids atomique. On peut, sans doute, faire la correction du chlore entraîné par le sulfate de baryte, mais MM. Parker et Richards ont montré que cette correction ne conduisait pas toujours à un résultat meilleur, à cause de la solubilité du sulfate barytique dans une liqueur acide, et, d'autre part, dans le cas présent, nous

ne savons pas à quel état se trouve le chlore entraîné. Est-ce à l'état de Ba Cl² ou de Na Cl, ou de tous les deux à la fois? Un exemple va montrer quelle variation peut subir le poids atomique suivant la façon dont on fait la correction. Nous avons eu dans le sulfate de la première fraction de la série I (voir tableau) pour 100 parties de sulfate céreux anhydre 123,384 de Ba SO⁴, ce qui conduit au poids atomique Ce = 93,01. Ce sulfate de baryte contenait 0,27 p. 100 de Cl¹¹ qui, compté comme Na Cl, donne 122,838 de Ba SO⁴ et un poids atomique de 93,84; compté comme Ba Cl², il donne 122,401 de Ba SO⁴ et un poids atomique de 94,53. Le poids atomique vrai est très voisin de 92,7, comme nous l'établissons plus loin. On voit ainsi que la méthode du dosage de l'acide sulfurique ne peut être appliquée à la détermination du poids atomique du cérium.

M. Brauner s'est servi d'un autre procédé qui, au premier abord, paraît tout à fait à l'abri de reproches. Il calcinait fortement le sulfate déshydraté et calculait le poids atomique d'après le poids de Ce³ O⁴ obtenu. La moyenne de ses expériences très concordantes donne Ce = 93,48. M. Schutzenberger a fait cependant remarquer avec très juste raison que l'oxyde céroso-cérique avait des poids différents suivant la température de calcination, qu'on ne pouvait pas, dès lors, savoir à quel moment il présentait la composition Ce³ O⁴. Ces variations peuvent atteindre plusieurs millièmes; le procédé semble

donc, lui aussi, ne pouvoir fournir des résultats exacts.

Nous ne rappelons que pour mémoire les déterminations faites en partant de l'oxalate céreux (Jegel, Rammelsberg, Bührig). Nous considérons ce sel comme tout à fait impropre à fixer le poids atomique du cérium, d'abord parce qu'il est à peu près impossible de l'avoir à l'état pur, ensuite parce que l'analyse organique comporte des erreurs trop considérables pour pouvoir être appliquée à un poids atomique aussi élevé. Les grandes différences trouvées (Jegel, 91,66; Rammelsberg, 92,16; Bührig, 94,4) montrent l'insuffisance de la méthode. Il faut remarquer de plus, - ces sortes de surprises ne sont pas rares dans l'histoire du cérium, - que le chiffre de Bührig, généralement accepté aujourd'hui, est le même que celui donné en 1848 par Marignac qui l'a reconnu inexact peu de temps après (1853). Il l'avait obtenu, en effet, par la précipitation directe du sulfate avec le chlorure de baryum. Nous citerons enfin, pour compléter l'historique, l'analyse du chlorure anhydre faite par M. Robinson qui lui a donné Ce = 93,5, chiffre identique à celui de M. Brauner. Le chlorure est un sel trop déliquescent, trop difficile à purifier de l'oxychlorure qui l'accompagne pour pouvoir être employé avec quelque chance de succès à la détermination du poids atomique. Tous les anciens procédés écartés comme insuffisants, il restait à trouver un procédé meilleur. Nous avions remarqué,

⁽¹⁾ Ce chiffre s'éloigne peu de la moyenne des 17 analyses de MM. Richards et Parker, qui est de 0,237 p. 100 (Zeit. Anal. Ch., t. VIII, p. 417).

en faisant de nombreux dosages d'eau dans le sulfate hydraté, la parfaite concordance des chiffres qu'on obtenait. Sur 20 dosages, aucun ne présentait un écart supérieur à 0,03 p. 100. L'idée nous vint alors d'employer ce dosage à la détermination du poids atomique; en tout cas, il pouvait servir à fixer d'une façon exacte les conditions dans lesquelles l'oxyde céroso-cérique obtenu par calcination à haute température avait la formule Ce³ O³ et de reprendre ainsi avec certitude la méthode de M. Brauner. Le tableau qui résume nos expériences montre d'une façon évidente:

- 1° Que le dosage de l'eau donne des écarts moindres que le dosage de l'oxyde céroso-cérique calciné au blanc, et par conséquent un chiffre plus exact pour le poids atomique.
- 2° Que la méthode de M. Brauner donne un chiffre sensiblement exact lorsqu'on calcine le sulfate à une température très élevée (1500 degrés environ), parce que ce n'est qu'à cette haute température qu'on élimine les dernières traces d'acide sulfurique. A cet état, s'il est rigoureusement pur, il doit être absolument blanc, sans la moindre teinte rose, chamois ou jaune. Dans cette méthode, ce sont les chiffres les plus bas qui sont le plus rapprochés de la vérité. Mais pour pouvoir doser exactement l'eau, il n'est pas indifférent de s'adresser à n'importe lequel des nombreux hydrates du sulfate céreux. Nous avons donc commencé par étudier avec soin les conditions de formation et les propriétés de ces sels, sur lesquelles on est loin d'être d'accord.

Les hydrates décrits sont au nombre de cinq:

| A. | (Ce SO4 | $)^{3}$ | | | | | | | | | | | 5 | Aq. |
|----|-------------|---------|------|------|--|------|------|--|--|--|--|--|---|-----|
| | $Ce SO^4$. | | | | | | | | | | | | | • |
| | (Ce SO4 | | | | | | | | | | | | | |
| | Ce SO4. | / | | | | | | | | | | | | |
| | Ce SO4. | | | | | | | | | | | | | |

La forme cristalline et les propriétés optiques des sels A, C et D ont été déterminées, du moins approximativement, par Marignac et Des Cloizeaux. Le sel E se présente sous forme d'efflorescences composées d'aiguilles enchevêtrées tout à fait indéterminables; seul le sel B n'a été que vaguement caractérisé comme cristallisant en aiguilles semblables à celles du sel A. En réalité, cet hydrate n'existe pas, et chaque fois qu'on obtient des quantités d'eau voisines de 16 p. 100, on est sûr de trouver au microscope deux sortes de cristaux : des prismes n'éteignant pas suivant leur longueur du sel A et des octaèdres beaucoup moins biréfringents du sel C.

Les conditions de formation de ces divers hydrates sont très différentes, suivant que la liqueur contient ou ne contient pas un peu d'acide sulfurique libre. Nous n'avons à examiner ici que le cas particulier des solutions absolument exemptes d'acide libre. Cette condition est essentielle, car on

sait que le sulfate céreux, quelque bien cristallisé qu'il soit, retient l'acide sulfurique avec une singulière ténacité, qui s'explique peut-être par la facilité avec laquelle se forme un sulfate acide que l'un de nous a décrit depuis longtemps (1) et qui ne se décompose que difficilement à une température, relativement très élevée. Pour chasser les dernières traces d'acide sulfurique. on peut procéder de diverses facons : ou bien précipiter deux ou trois fois par l'alcool, ou bien, après une première déshydratation faite à une température aussi élevée que possible (400-450 degrés), dissoudre, cristalliser à 75-80 degrés la plus grande partie, évaporer l'eau-mère qui a retenu la majeure partie de l'acide libre existant, chauffer jusqu'à disparition des vapeurs sulfuriques, déshydrater les cristaux, dissoudre le tout dans l'eau et répéter l'opération trois ou quatre fois; ou bien encore et plus simplement, décomposer les nitrates par une quantité insuffisante d'acide sulfurique et chauffer vers 500 degrés. La masse contient de l'oxyde céroso-cérique ou un sel basique qui reste sur le filtre et du sulfate céreux qui se dissout. Le sel ainsi préparé ne donne plus à toutes les températures, depuis la température ambiante jusqu'au-dessus de 85 degrés, que l'hydrate C mélangé parfois, lorsque la température ne dépasse pas 45 degrés, de quelques cristaux aciculaires, généralement isolés et très nets, de l'hydrate D (2). Ce n'est qu'à une température voisine de 100 degrés qu'on obtient des aiguilles clinorhombiques du sel A toujours mélangées de l'hydrate C. Au sortir de l'eau-mère, ces aiguilles s'effleurissent ou plutôt semblent s'effleurir très rapidement; en réalité, elles se recouvrent d'une couche de cristaux de l'hydrate supérieur C, seul normal, seul stable dans ces conditions.

Il suit de là que le sel (Ce SO⁴)³ 8 Aq. est le seul qui puisse être employé pour les pesées exactes. Il se maintient très bien à l'air, donne facilement des cristaux très limpides, surtout lorsqu'ils sont petits. Sa densité à 17 degrés est de 2.885. Pour l'obtenir rapidement en cristaux très limpides, il faut dissoudre le sulfate déshydraté vers 400 degrés dans 10 fois son poids d'eau et cristalliser à 60 degrés. On a ainsi en vingt-quatre heures un dépôt abondant de cristaux ne dépassant pas 0 m. 002 de diamètre et d'une transparence parfaite. On les égoutte sur du papier à filtrer, on les roule dans du papier Joseph jusqu'à disparition de la moindre humidité, on les pulvérise et on les essuie encore. A cet état, ils peuvent servir à l'analyse et donnent des nombres constants, même après être restés deux ou trois jours à l'air.

L'hydrate C, comme tous les autres hydrates du reste, se déshydrate très facilement vers 250 degrés; chauffé dans un tube au rouge, il ne

⁽¹⁾ Bulletin Soc. Chim., 3° série, t. II, p. 745, 1889.

⁽²⁾ Ces cristaux se distinguent au microscope, à première vue, des aiguilles de l'hydrate A, avec lequel on pourrait les confondre. Ils appartiennent en effet à la symétrie hexagonale, et en lumière polarisée s'éteignent suivant leur longueur; les extinctions des cristaux A sont, au contraire, très obliques sur l'arête mm.

donne plus trace d'eau. Une fois déshydraté, il supporte une température voisine de 500 degrés sans subir la moindre décomposition.

Sur ces deux points, nous sommes en complet désaccord avec M. Brauner, qui soutient que l'eau ne peut être définitivement chassée que vers 400 degrés et qu'une température de 500 degrés fait jaunir le sel par suite d'un commencement d'oxydation.

Nous ferons remarquer que si notre dosage d'eau était trop faible, le poids atomique du cérium, déjà inférieur à celui de M. Brauner, serait encore abaissé; d'autre part, l'oxydation du sulfate céreux à 500 degrés indique nettement, ainsi que Nilson l'a remarqué le premier (1), la présence de la thorine.

Le sel déshydraté est chauffé au blanc vers 1500 degrés. Il ne perd son acide que très lentement, et il faut au moins quinze minutes de chauffe pour arriver au poids constant. L'oxyde ainsi obtenu ne semble plus contenir de soufre; du moins, celui de l'analyse I, 2, calciné dans l'hydrogène, n'en a donné aucune trace. Cependant l'extrême difficulté avec laquelle le sel perd de son acide par calcination doit faire considérer ce procédé comme moins exact que celui du dosage de l'eau.

Pour arriver à des résultats quelque peu précis, il faut opérer toutes les calcinations en double creuset, employer des creusets de platine aussi petits que possible, ne pas prendre plus de 1 gr. 5 de matière et faire la pesée à l'abri de l'humidité.

Les trois séries d'analyses résumées dans le tableau ont été faites sur trois produits essentiellement différents.

- 1. Cérium extrait des oxalates bruts de la monazite par le procédé que nous avons exposé plus haut et rigoureusement purifié de la thorine. Ce cérium a été transformé en sulfate et le sulfate fractionné en neuf portions. Les analyses 1 et 2 ont été faites sur la première portion, les analyses 3 et 4 sur la dernière.
- II. Cérium provenant du traitement industriel d'oxalates extraits de la monazite, très riches en thorine (environ 50 p. 100), par le carbonate d'ammoniaque. Ce réactif avait dissous une certaine quantité de cérium de didyme et toutes les terres de l'yttria. Après élimination de la plus grande partie de la thorine par les procédés habituels, le mélange restant a été traité comme le cérium I. Le sulfate a donné trois fractions. Les analyses 1 et 2 se rapportent à la première, les analyses 3 et 4 à la dernière.
- III. Cérium extrait des oxalates bruts provenant de la cérite et purifiés comme le cérium I et II. Le sulfate a été séparé par cristallisation à 60 degrés en trois fractions. L'analyse 1 se rapporte à la première, l'analyse 2 à la dernière.

⁽¹⁾ Ann. Chim. Phys., 5° série, t. XXX, p. 431; 1883.

Tableau (0 = 16) (S = 32).

| | 100 | 10.0 | | | C3O4 p. 100 | C3 O4 p. 100 | POIDS ATO | POIDS ATOMIQUE CALCULÉ D'APRÈS | É D'APRÈS |
|---|---|--|--------------------------------------|--|--|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| DÉSIGNATION. | SEL HYDRATÉ. | ANHYDRE. | C3 O4. | H ² O p. 100. | du du sel hydraté. Sel anhydre | du SEL ANHYDRE. | Н² О. | C3O4 du SEL HYDRATÉ. | C3 O4 du SEL ANHYDRE. |
| 1 | 1,2385 1,2730 1,2030 | 0,9875 1,0148 0,9590 1,2295 | 0,5977 0,6138 0,5794 0,7430 | 20.267 20.282 20.282 20.265 | .48.359 48.316 48.163 48.184 | 60.526 60.484 60.417 60.431 | 92.84 92,65 92,65 | 93,08 92,88 92,64 92,74 | 93,16 92,95 92,63 92,70 |
| | MOYENNES. | NES | | 20.374 | 48.205 | 60.464 | 92,74 | 92,84 | 92,86 |
| II | 0,9642 1,3260 1,1429 0,9072 Moyen | 642 0.7685 1.0571 429 0.9112 0.7232 MOVENNES | 0,4642 0.6389 0,5518 0,4372 | 20.296 20.279 20.273 20.282 20.282 | 48.143 48.182 48.280 48.192 48.199 | 60.403 60.438 60.557 60.453 | 92,49 92,69 92,76 92,66 | 92,55 92,72 93,17 92,77 | 92,56 92,73 93,30 92,80 |
| III { 1 | 1,2114 0 1,2411 0 WOYENNES. | 0,9658 o,9894 | 0,5840 | 20.274 20.280 20.277 | 48.208 | 60.468 60.481 60.474 | 92,75 92,68 92,71 | 92,88 | 92,87 92,93 92,90 |
| Moyennes des trois séries Écarts entre les maxima et les minima Écarts maxima de la moyenne générale. | séries ima et les mi moyenne gér | nima | | 20.278 0.031 0.018 | 48.205 0.137 0.075 | 60.467 0.154 0.090 | 92,70 0,36 0,21 | 92,83 0,62 0,34 | 92,87 0,74 0,43 |

L'examen de ce tableau montre de la façon la plus claire que le cérium, quelle que soit sa provenance, convenablement débarrassé des impuretés qu'il peut contenir, et spécialement de la thorine, est un élément tonjours identique à lui-même, donnant toujours à haute température un oxyde Ce³O⁴ parfaitement blanc. Les méthodes indirectes qui ont été employées ne permettent pas de fixer son poids atomique d'une façon absolument rigoureuse, mais on peut dire, avec certitude, qu'il est voisin de 92.7 avec une approximation de 0.2 à 0.3 p. 100, plutôt en moins qu'en plus.

Après avoir ainsi fixé l'identité du métal, nous étudierons dans un prochain travail les principales combinaisons, et notamment ses nombreux

oxydes.